

PRODUCTION OF LINEAR LOW-DENSITY POLYETHYLENE**Publication number:** JP8333407**Publication date:** 1996-12-17**Inventor:** IWANAGA SEIJI; TAMURA MITSUHIKA; SHIRAIISHI HIROYUKI; IMAI AKIO**Applicant:** SUMITOMO CHEMICAL CO**Classification:**

- international: *B01J23/26; B01J27/135; B01J31/22; C07B61/00; C07C2/32; C07C11/107; C08F2/00; C08F4/60; C08F4/658; C08F210/00; C08F210/02; C07B61/00; B01J23/16; B01J27/06; B01J31/16; C07B61/00; C07C2/00; C07C11/00; C08F2/00; C08F4/00; C08F210/00; C07B61/00; (IPC1-7): C07B61/00; C08F2/00; B01J23/26; B01J27/135; B01J31/22; C07C2/32; C07C11/107; C08F4/658; C08F210/02*

- European:**Application number:** JP19950141628 19950608**Priority number(s):** JP19950141628 19950608

Report a data error here

Abstract of JP8333407

PURPOSE: To provide a PE production process which is very advantageous in equipment cost and operating cost. **CONSTITUTION:** This production process is one for producing a linear low-density polyethylene comprising an ethylene/hexene-1 copolymer, wherein ethylene is trimerized into hexene-1 in the presence of a solvent, a trimerization catalyst containing chromium and a solid polymerization catalyst containing magnesium and a halogen in a reactor, and the hexene-1 is polymerized with ethylene to form an ethylene/hexene-1 copolymer.

~~~~~  
Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-333407

(43)公開日 平成8年(1996)12月17日

| (51)Int.Cl. <sup>6</sup>           | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I           | 技術表示箇所 |
|------------------------------------|------|--------|---------------|--------|
| C 0 8 F 2/00                       | MA F |        | C 0 8 F 2/00  | MA F   |
| B 0 1 J 23/26                      |      |        | B 0 1 J 23/26 | X      |
| 27/135                             |      |        | 27/135        | X      |
| 31/22                              |      |        | 31/22         | X      |
| C 0 7 C 2/32                       |      |        | C 0 7 C 2/32  |        |
| 審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 7 頁) 最終頁に続く |      |        |               |        |

(21)出願番号 特願平7-141628

(22)出願日 平成7年(1995)6月8日

(71)出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72)発明者 岩永 清司

千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

(72)発明者 田村 光久

千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

(72)発明者 白石 寛之

千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 久保山 隆 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 直鎖状低密度ポリエチレンの製造方法

(57)【要約】

【構成】 エチレン-ヘキセン-1共重合体からなる直鎖状低密度ポリエチレンの製造方法であって、一の反応容器内において、溶媒、クロムを含有する三量化触媒並びにチタン、マグネシウム及びハロゲンを含有する固体重合触媒の存在下、エチレンを三量化することによりヘキセン-1とし、該ヘキセン-1とエチレンを重合させることによりエチレン-ヘキセン-1共重合体とする直鎖状低密度ポリエチレンの製造方法。

【効果】 設備コスト及び運転コストの観点から極めて有利に製造できる。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレン-ヘキセン-1共重合体からなる直鎖状低密度ポリエチレンの製造方法であって、一の反応容器内において、溶媒、クロムを含有する三量化触媒並びにチタン、マグネシウム及びハロゲンを含有する固体重合触媒の存在下、エチレンを三量化することによりヘキセン-1とし、該ヘキセン-1とエチレンを重合させることによりエチレン-ヘキセン-1共重合体とする直鎖状低密度ポリエチレンの製造方法。

【請求項2】 反応容器内の条件が、温度120～250℃であり、圧力5～2000kg/cm<sup>2</sup>である請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 三量化触媒が、エーテル溶媒の非存在下、炭化水素溶媒中、下記(A)、(B)及び(C)を接触させることにより得られる触媒系である請求項1記載の製造方法。

(A)：一般式C<sub>r</sub>X<sub>k</sub>Y<sub>m</sub>Z<sub>n</sub>で表されるクロム含有化合物(ここで、Xはカルボン酸残基、1, 3-ジケトン残基、ハロゲン原子又はアルコキシ基を表し、Y及びZは、独立に、アミン類、ホスフィン類、ホスフィンオキシド類又はニトロシル基を表し、kは2～4の整数を表し、m及びnは、独立に、0～4の整数を表す。)

(B)：トリアルキルアルミニウム又はジアルキルアルミニウムヒドリド

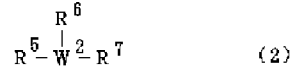
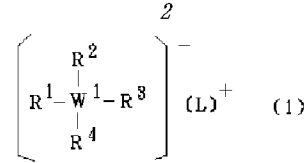
(C)：ピロール類又はその誘導体

【請求項4】 三量化触媒が、エーテル溶媒の非存在下、炭化水素溶媒中、請求項3記載の(A)～(C)及び下記(D)を接触させることにより得られる触媒系である請求項1記載の製造方法。

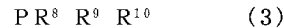
(D)：一般式MTtU<sub>s</sub>-tで表される13族ハロゲン化合物(ここで、Mは13族原子を表し、Tはアルキル基、アリール基、アリル基又は水素原子を表し、Uはハロゲン原子を表し、tは0以上、3未満の実数を表す。)又は一般式M'T't'U'<sub>s</sub>-t'で表される14族ハロゲン化合物(ここで、M'は14族原子を表し、T'はアルキル基、アリール基、アリル基又は水素原子を表し、U'はハロゲン原子を表し、t'は0以上、4未満の実数を表す。)

【請求項5】 三量化触媒が、エーテル溶媒の非存在下、炭化水素溶媒中、請求項3記載の(A)～(C)及び下記(E)を接触させることにより得られる触媒系である請求項1記載の製造方法。

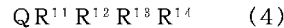
(E)：下記一般式(1)又は(2)で表される非配位性のルイス酸を含有する化合物であり、W<sup>1</sup>、W<sup>2</sup>は周期律表の13族原子を表し、R<sup>1</sup>～R<sup>7</sup>はアルキル基、アリール基、アラルキル基、複素環を表し、またR<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>はハロゲン原子であってもよい。



〔L〕<sup>+</sup>は1族又は11族原子及び14族原子を含む原子団又は15族原子を含む原子団である。14族原子を含む原子団はPを14族原子として下記一般式(3)で表される。



15族原子を含む原子団はQを15族原子として下記一般式(4)で表される。



【請求項6】 (B)がトリアルキルアルミニウムである請求項1記載の製造方法。

【請求項7】 固体重合触媒成分が一般式(TiCl<sub>3</sub>・(1/3)AlCl<sub>3</sub>)(MgCl<sub>2</sub>)<sub>n</sub>(ここで、nは1≤n≤6の数である。)で表される固体触媒である請求項1記載の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、直鎖状低密度ポリエチレンの製造方法に関するものである。更に詳しくは、本発明は、エチレン-ヘキセン-1共重合体からなる直鎖状低密度ポリエチレンの製造方法であって、エチレンを三量化することによりヘキセン-1を得る反応及び該ヘキセン-1とエチレンを共重合することによりエチレン-ヘキセン-1共重合体を得る反応を一の反応容器内で行ない、よって設備コスト及び運転コストの観点から有利に、0.89～0.93g/cm<sup>3</sup>程度の密度を有する直鎖状低密度ポリエチレンを製造する方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】エチレン-ヘキセン-1共重合体からなる直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)は、通常0.89～0.93g/cm<sup>3</sup>程度の密度を有し、ヘキセン-1の含有量が3～30重量%程度の直鎖状のポリエチレンである。該直鎖状低密度ポリエチレンの製造方法としては、エチレンを三量化触媒の存在下に三量化することにより粗ヘキセン-1とし、該粗ヘキセン-1を精製して得られる精ヘキセン-1と別途供給されるエチレンとを重合槽に導入し、重合触媒の存在下に共重合させ、エチレン-ヘキセン-1共重合体からなる直鎖状低密度ポリエチレンを得る方法が一般的である。しかしながら、この方法によると、粗ヘキセン-1を精製する工程を要し、設備コスト及び運転コストの観点から不経済であるという問題がある。

【0003】また、特開平4-234412号公報に

は、クロム、トリアルキルホウ素及びシラン化合物からなる触媒系を用い、一の反応器内においてエチレンの三量化反応とエチレンとヘキセン-1の共重合反応を同時に行う方法が開示されている。同様に、米国特許第5137994号公報には、担持されたクロム錯体及びトリアルキルアルミニウムからなる触媒系を用い、一の反応器内においてエチレンの三量化反応とエチレンとヘキセン-1の共重合反応を同時に行う方法が開示されている。しかしながら、これらの方法は、得られる共重合体の密度が $0.942 \sim 0.956 \text{ g/cm}^3$ 程度と大きく、 $0.89 \sim 0.93 \text{ g/cm}^3$ 程度の低密度を有する直鎖状低密度ポリエチレンの製造が困難であるという問題点を有している。

【0004】さらに特開平3-115406号公報には、重合触媒として米国特許第4325837号公報および米国特許第4326988号公報に記載の方法で製造されたチタンを含有する触媒を用い、三量化触媒として特開平3-115406号公報に記載の方法で製造された分子内にエーテル化合物を含むクロム錯体触媒を用い、一の反応器内においてエチレンの三量化とエチレンとヘキセン-1の共重合反応を同時に行う方法が開示されている。また同じ公報で、重合触媒として米国特許第3887494号公報に記載の方法で製造されたクロムを含有する触媒を用い、三量化触媒として特開平3-115406号公報に記載の方法で製造された分子内にエーテル化合物を含むクロム錯体触媒を用い、一の反応器内においてエチレンの三量化とエチレンとヘキセン-1の共重合反応を同時に行う方法が開示されている。しかしながら、これらの方法で得られる共重合体の密度は $0.9429$ と大きかったり、触媒当たりのポリエチレン製造量が $2400 \text{ g/g触媒/h}$ と小さいという問題点を有している。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】かかる現状に鑑み、本発明が解決しようとする課題は、エチレン-ヘキセン-1共重合体からなる直鎖状低密度ポリエチレンの製造方法であって、設備コスト及び運転コストの観点から極めて有利に、 $0.89 \sim 0.93 \text{ g/cm}^3$ 程度の密度を有する直鎖状低密度ポリエチレンを製造する方法を提供する点に存するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、エチレン-ヘキセン-1共重合体からなる直鎖状低密度ポリエチレンの製造方法であって、一の反応容器内において、溶媒、クロムを含有する三量化触媒並びにチタン、マグネシウム及びハロゲンを含有する固体重合触媒の存在下、エチレンを三量化することによりヘキセン-1とし、該ヘキセン-1とエチレンを重合させることによりエチレン-ヘキセン-1共重合体とする直鎖状低密度ポリエチレンの製造方法に係るものである。

【0007】以下、詳細に説明する。溶媒としては、たとえばブタン、イソブタン、ペンタン、ヘキサン、エチレン、ヘキセン-1、シクロヘキサン、ヘプタン、オクテン-1、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどを、単独又は二種以上の混合物として用いることができる。クロムを含有する三量化触媒としては、公知の触媒、たとえば特開平6-239920号公報及びヨーロッパ特許公報第611743号公報に記載されているものを含む次のような触媒を用いることができる。すなわち、下記(A)、(B)及び(C)をエーテル溶媒の非存在下、炭化水素溶媒中で接触させることにより得られる触媒系である。

【0008】(A)：一般式 $\text{CrXkYmZn}$ で表されるクロム含有化合物（ここで、Zはカルボン酸残基、1, 3-ジケトン残基、ハロゲン原子又はアルコキシル基を表し、Y及びZは、独立に、アミン類、ホスフィン類、ホスフィンオキサイド類又はニトロシル基を表し、kは2~4の整数を表し、m及びnは、独立に、0~4の整数を表す。）

(B)：トリアルキルアルミニウム又はジアルキルアルミニウムヒドリド

(C)：ピロール類又はその誘導体

(A)は、一般式 $\text{CrXkYmZn}$ で表されるクロム含有化合物（ここで、Xはカルボン酸残基、1, 3-ジケトン残基、ハロゲン原子又はアルコキシル基を表し、Y及びZは、独立に、アミン類、ホスフィン類、ホスフィンオキサイド類又はニトロシル基を表し、kは2~4の整数を表し、m及びnは、独立に、0~4の整数を表す。）である。

【0009】カルボン酸残基としては、炭素数1~20のものが好ましく、たとえば2-エチルヘキサン酸、ナフテン酸、酢酸、オキシ-2-エチルヘキサン酸、ジクロルエチルヘキサン酸、酪酸、ネオペンタン酸、ラウリル酸、ステアリン酸、蔞酸などの残基をあげることができる。なかでも2-エチルヘキサン酸、ナフテン酸が好ましい。

【0010】1, 3-ジケトン残基としては、炭素数5~20のものが好ましく、たとえば、アセチルアセトン、2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタジオン、1, 1, 1, 1-トリフルオロアセチルアセトン、ベンゾイルアセトンなどの残基をあげることができる。

【0011】ハロゲン原子としては、塩素、臭素、ヨウ素、フッ素をあげることができる。なかでも塩素が好ましい。アルコキシル基としては、炭素数1~20のものが好ましく、たとえば、t-ブトキシ基、イソプロポキシ基などをあげることができる。アミン類としては、たとえばピリジン、ピリジン誘導体、イソキノリン、イソキノリン誘導体、アニリン、エチレンジアミン、エチレンジアミン誘導体、1, 3-ジアミノプロパン、1, 3-ジアミノプロパン誘導体、1, 4-ジアミノブタン、

6

ン) クロム (I I I)、トリクロロトリ (4-フェニルプロピルピリジン) クロム (I I I)、トリクロロトリ (4-(5-ノニル)-ピリジン) クロム (I I I)、トリクロロトリ (3, 5-ールチジン) クロム (I I I)、トリプロモトリピリジンクロム (I I I)、トリフルオロトリピリジンクロム (I I I)、ジクロロビス (ピリジン) クロム (I I)、ジプロモビス (ピリジン) クロム (I I)、トリクロロトリイソキノリンクロム (I I I)、トリクロロトリアニリンクロム (I I I)、2-エチルヘキサン酸クロム (I I I)、2-エチルヘキサン酸クロム (I I)、ナフテン酸クロム (I I I)、ナフテン酸クロム (I I)、クロム (I I I) トリス (アセテート)、クロム (I I) ビス (アセテート)、クロム (I I I) トリス (アセチルアセトナート)、クロム (I I) ビス (アセチルアセトナート)、クロム (I I I) トリス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタジオナート)、クロム (I V) テトラ (t-ブトキシド)、ジクロロジニトロシルビス (トリフェニルホススフィンオキシライド) クロム、ジクロロビス (トリフェニルホススフィンオキシライド) クロム (I I)、ジクロロジニトロシルビス (4-エチルピリジン) クロム、トリクロロビス (トリブチルホスフィン) クロム (I I I) 二量体、トリクロロ (1, 4, 7-トリメチル-1, 4, 7-トリアザシクロノナン) クロム (I I I)、トリスエチレンジアミンクロム (I I I) クロライドなどをあげることができる。なかでも、2-エチルヘキサン酸クロム、トリスエチレンジアミンクロム (I I I) クロライド、トリクロロトリ (4-ジメチルアミノピリジン) クロム (I I I) が好ましい。

【0015】本発明の（Ｂ）は、トリアルキルアルミニウム又はジアルキルアルミニウムヒドリドである。

(B) 中のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ヘキシル基、オクチル基などを例示することができる。(B) 成分の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムヒドリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリドなどをあげることができ、なかでもトリエチルアルミニウムが好ましい。

【0016】本発明の(C)は、ピロール類又はその誘導体である。(C)の具体例としては、ピロール、2,5-ジメチルピロール、2,5-ジエチルピロール、2,5-ジプロピルピロール、2-メチルピロール、2-エチルピロール、3-メチルピロール、3-エチルピロール、3-プロピルピロール、3-ブチルピロール、3-ヘプチルピロール、3-オクチルピロール、3-エチル-2,4-ジメチルピロール、2,3,4,5-テトラメチルピロール、4,5,6,7-テトラヒドロイ

ンドール、インドール、カルバゾール、ジイソブチルアルミニウム-2、5-ジメチルピロリド、ジエチルアルミニウム-2、5-ジメチルピロリド、ジメチルアルミニウム-2、5-ジメチルピロリド、ジイソブチルアルミニウムピロリド、ジエチルアルミニウムピロリド、ジメチルアルミニウムピロリドなどをあげることができる。

【0017】(C)としては、ピロール又は2,5-ジメチルピロールが好ましい。(A)/(B)/(C)の使用量比(モル比)は、通常1/(1~100)/(1~50)、好ましくは1/(5~75)/(1~20)さらに好ましくは1/(5~50)/(1~10)である。(A)が過少であると活性が不十分なことがある。

(B)が過少であると活性が不十分なことがある。

(C)が過少であると1-ヘキセンの選択率が低下することがある。

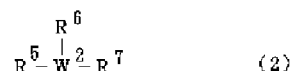
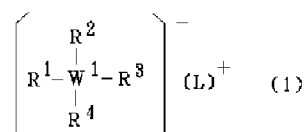
【0018】本発明においては、好ましい触媒系として、上記の(A)~(C)に加えて、(D)成分としての13族ハロゲン化合物又は14族ハロゲン化合物を接触させることにより得られるもの、あるいは(E)成分として非配位性のルイス酸を含有する化合物と接触させることにより得られるものをあげることができる。本発明の(D)は、一般式 $MTtU_3-t$ で表される13族ハロゲン化合物(ここで、Mは13族原子を表し、Tはアルキル基、アリール基、アリル基又は水素原子を表し、Uはハロゲン原子を表し、tは0以上、3未満の実数を表す。)又は一般式 $M'T't'U'_{4-t'}$ で表される14族ハロゲン化合物(ここで、M'は14族原子を表し、T'はアルキル基、アリール基、アリル基又は水素原子を表し、U'はハロゲン原子を表し、t'は0以上、4未満の実数を表す。)である。

【0019】13族原子としては、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウムをあげることができる。なかでもアルミニウムが好ましい。ハロゲン原子としては、塩素、臭素、ヨウ素、フッ素をあげることができる。なかでも塩素、臭素が好ましい。14族原子としては、炭素、珪素、ゲルマニウム、錫、鉛をあげることができる。なかでも炭素、珪素、ゲルマニウム、錫が好ましい。13族ハロゲン化合物として、具体的には、塩化ジエチルアルミニウム、塩化ジイソブチルアルミニウム、2塩化エチルアルミニウム、2塩化イソブチルアルミニウム、エチルアルミニウムセスキクロリドなどのハロゲン化アルミニウム化合物をあげることができる。14族ハロゲン化合物として、具体的には、臭化n-ブチル、臭化イソブチル、臭化t-ブチル、臭化n-ヘキシル、臭化n-オクチル、1,4-ジプロモブタン、1,6-ジプロモヘキサン、塩化n-ブチル、塩化イソブチル、塩化t-ブチル、塩化n-ヘキシル、塩化n-オクチル、1,4-ジクロロブタン、1,6-ジクロロヘキサン、プロモベンゼン、クロロベンゼンなどの有機

ハロゲン化合物、四塩化ゲルマニウムなどのハロゲン化ゲルマニウム化合物、四塩化スズなどのハロゲン化錫化合物、トリメチルクロロシランなどのハロゲン化珪素化合物などをあげることができる。

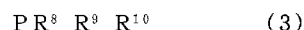
【0020】(D)の使用量は(A)1モルあたり1~50モルが好ましく、更に好ましくは1~30モルである。本発明の(E)は下記一般式(1)又は(2)で表される非配位性のルイス酸を含有する化合物であり、 $W^1$ 、 $W^2$ は周期律表13族原子を表し、 $R^1 \sim R^7$ はアルキル基、アリール基又はアラルキル基であり、更にこれらの置換基はハロゲン原子で置換されていてもよい。あるいは $R^1 \sim R^4$ はハロゲン原子であってもよい。

【0021】

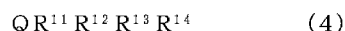


【0022】13族原子としてはホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウムをあげることができる。なかでもホウ素が好ましい。 $R^1 \sim R^7$ のアルキル基の例としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基、アリール基の例としてはフェニル基、p-フルオロフェニル基、3,5-ジフルオロフェニル基、3,4,5-トリフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、ペンタクロロフェニル基、アラルキル基の例としてはベンジル基等を例示する事ができる。 $R^1 \sim R^4$ のハロゲン原子の例としてはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素等を例示する事ができる。

【0023】 $[L]^+$ は1族あるいは11族原子および14族原子を含む原子団あるいは15族原子を含む原子団である。14族原子を含む原子団はPを14族原子として下記一般式(3)で表される。



【0024】15族原子を含む原子団はQを15族原子として下記一般式(4)で表される。



【0025】 $[L]^+$ の1族原子の例としてはリチウム、ナトリウム、カリウム、11族原子の例としては銀をあげることができる。さらに $[L]^+$ の14族原子を含む一般式 $PR^8 R^9 R^{10}$ で表される原子団においてPは炭素である。また15族原子を含む一般式 $QR^{11} R^{12} R^{13} R^{14}$ で表される原子団において、Qは窒素あるいはリンである。一般式 $PR^8 R^9 R^{10}$ で表される原子団および一般式 $QR^{11} R^{12} R^{13} R^{14}$ で表される原子団において、 $R^8 \sim R^{14}$ はハロゲン原子、水素、アルキル基、アリール基あるいはアラルキル基である。Qが窒素の場合、 $R^8 \sim R^{11}$ の2つ以上が環を形成し含窒素複素環で

あっても良い。R<sup>8</sup> ~ R<sup>14</sup>の例としては水素、ハロゲン原子の例としてはフッ素、塩素、臭素、沃素、アルキル基の例としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基、オクチル基、アリール基の例としてはフェニル基、アラルキル基の例としてはベンジル基、含窒素複素環の例としてはピロリウム基、2, 5-ジメチルピロリウム基、ピリジニウム基等を例示することができる。

【0026】一般式(1)で[L]<sup>+</sup>が1族あるいは11族原子および15族原子を含む原子団である場合の具体例としてはテトラフルオロホウ酸リチウム、テトラフルオロホウ酸ナトリウム、テトラフルオロホウ酸銀、テトラフェニルホウ酸ナトリウム、テトラフェニルホウ酸銀、テトラフェニルホウ酸アンモニウム、テトラフェニルホウ酸トリメチルアンモニウム、テトラフェニルホウ酸トリエチルアンモニウム、テトラフェニルホウ酸トリブチルアンモニウム、テトラフェニルホウ酸テトラエチルアンモニウム、テトラフェニルホウ酸トリメチルアニリウム、テトラフェニルホウ酸N-メチルピリジニウム、テトラフェニルホウ酸ピロリウム、テトラフェニルホウ酸2, 5-ジメチルピロリウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸リチウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸銀、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸アンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸トリメチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸トリエチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸トリブチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸メチルジフェニルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸トリフェニルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸テトラエチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸テトラブチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸テトラフェニルホスホニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸アニリウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸モノメチルアニリウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸ジメチルアニリウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸トリメチルアニリウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸ピリジニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸N-メチルピリジニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸ピロリウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸2, 5-ジメチルピロリウム等をあげる事ができる。

【0027】一般式(1)で[L]<sup>+</sup>が14族原子を含む原子団である場合の具体例としてはテトラフェニルホウ酸トリメチル、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸トリチル等をあげる事ができる。一般式(2)の具体例としてはトリフェニルホウ素、トリス

(ペンタフルオロフェニル)ホウ素等をあげる事ができる。(E)の非配位性のルイス酸を含む化合物の添加量は(A)1モル当たり、0.1~100モル、好ましくは1~50モルである。

【0028】本発明の触媒系を調製するには、たとえば、窒素、アルゴンなどの不活性ガスあるいは、反応原料のエチレンガスの雰囲気下、炭化水素溶媒に(A)~(C)又は(A)~(D)又は(A)、(B)、(C)及び(E)なる成分を攪拌して溶解又は懸濁させればよい。

【0029】三量化触媒の使用量は、三量化触媒中のCr量がチタン、マグネシウム及びハロゲンを含有する固体重合触媒中のチタン量に対して、モル比でCr/Ti=1/(10~1000)がよい。チタン、マグネシウム及びハロゲンを含有する固体重合触媒としては、具体的には、特開昭54-52192号公報、特開昭56-18607号公報、特開昭57-190009号公報及び特開昭64-69610号公報に開示された触媒をあげる事ができる。その例としては、一般式(TiCl<sub>3</sub>·(1/3)AlCl<sub>3</sub>)(MgCl<sub>2</sub>)。(ここで、nは1≤n≤6の数である。)で表される固体触媒成分をあげる事ができる。該成分は、一般に三塩化チタンと塩化アルミニウムの共晶体と塩化マグネシウムを粉碎して得られる固体組成物であり、その比表面積は1m<sup>2</sup>/g以上が好ましく、更に好ましくは5m<sup>2</sup>/g以上であり、マグネシウム/チタンの原子比は1~6が好ましい。

【0030】本発明においては、一の反応容器内において、エチレンを三量化することによりヘキセン-1とする反応及び該ヘキセン-1とエチレンを重合させることによりエチレン-ヘキセン-1共重合体とする反応が同時に行われる。反応器内の反応条件としては、温度120~250℃、圧力5~2000kg/cm<sup>2</sup>をあげることができる。反応方法の具体例としては、圧力容器に溶媒、三量化触媒及び固体重合触媒を仕込み、エチレンを所定圧力に張り、容器内の温度を所定温度まで上昇させる方法をあげる事ができる。このことにより、エチレンが三量化してヘキセン-1を生じ、該ヘキセン-1が更にエチレンと共重合してエチレン-ヘキセン-1共重合体が得られる。なお、連続的に実施する場合は、消費されるエチレン並びに三量化触媒及び固体重合触媒を適宜反応容器内に追加して供給し、一方溶媒中に生じたエチレン-ヘキセン-1共重合体を分離回収すればよい。

【0031】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明する。内容積400mLの乾燥した耐圧反応器に、脱水・脱気したシクロヘキサン(160mL)とヘキセン-1(40mL)を仕込んだ。この耐圧反応器には、エチレンのフィードライン及び触媒を圧入するフィードラインを取り付

けておいた。内温を210℃に加熱し、エチレンを全圧が25kg/cm<sup>2</sup> Gになるまで導入した。

【0032】触媒フィードラインからトリエチルアルミニウム(0.117g、1mmol)1mmol/Lヘプタン溶液)を圧入した。続いて、2-エチルヘキサン酸クロム(III)(0.0019g、0.004mmol)及び2,5-ジメチルピロール(0.0011g、0.012mmol)及び四塩化ゲルマニウム(0.0017g、0.008mmol)のヘプタン溶液(5.4mL)を圧入した。さらに重合触媒成分として組成式2、 $2MgCl_2 \cdot TiCl_3 \cdot 1/3AlCl_3$ で表わされる触媒(0.0044g)を圧入した。触媒の投入によって反応が開始した。以後、全圧を25kg/cm<sup>2</sup> G、内温を210℃に維持した。2分後、エタノールの圧入により反応を停止し、生成物を定量した。

【0033】得られたポリマー生成物の量から、触媒の活性は4090g/g-触媒/hであった。また反応に用いた溶媒を分析したところ、溶媒中には三量化の際に副生するブテン-1およびオクテン-1等のオレフィンの生成が確認された。こうして得られたポリマー生成物

の物性を測定したところ $[\eta] = 2.22$ 、ヘキセン-1含量は9.1wt%、 $d = 0.9183$ の直鎖状低密度ポリエチレンであることが判った。

【0034】尚、重合触媒成分は次のような方法で製造した。

#### 重合固体触媒成分の調製

市販無水塩化マグネシウム100g、東邦チタニウム社製TAC-131( $TiCl_3 \cdot 1/3AlCl_3$ )100gを40時間ボールミル処理して固体触媒成分を得た。この粉末を分析したところTi 10.9%、Al 1.3%、Cl 74.6%、Mg 12.0%(いずれも重量%)を含有していた。

#### 【0035】

【発明の効果】以上説明したとおり、本発明により、エチレン-ヘキセン-1共重合体からなる直鎖状低密度ポリエチレンの製造方法であって、設備コスト及び運転コストの観点から極めて有利に、0.89~0.93g/cm<sup>3</sup>程度の密度を有する直鎖状低密度ポリエチレンを製造する方法を提供することができた。

フロントページの続き

| (51)Int. Cl. <sup>6</sup> | 識別記号  | 弁内整理番号  | F I            | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|---------|----------------|--------|
| C 0 7 C 11/107            |       | 9546-4H | C 0 7 C 11/107 |        |
| C 0 8 F 4/658             | M F G |         | C 0 8 F 4/658  | M F G  |
| 210/02                    |       |         | 210/02         |        |
| // C 0 7 B 61/00          | 3 0 0 |         | C 0 7 B 61/00  | 3 0 0  |

(72)発明者 今井 昭夫  
千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内